Beitrag

zum

Gerichtlich-chemischen Nachweis der Alkaloide

mit

specieller Berücksichtigung von Strychnin, Brucin, Atropin, Veratrin, Colchicin, Digitalin und Morphin

unter Anwendung des Gypsverfahrens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Rudolf Jansen
aus M.Gladbach (Rheinprovinz).

M.Gladbach 1893.
Druck von Emil Schellmann.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger ausgeführt.

DEM ANDENKEN

MEINER

THEUREN ELTERN

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0020

Bei der hervorragenden Stellung, welche die Alkaloide, sowie die giftig wirkenden Bitterstoffe in der gerichtlich-chemischen Analyse von jeher eingenommen, erscheint es begreiflich, dass sich schon bald das Bedürfniss geltend machte, möglichst zuverlässige Methoden zum Nachweiss derselben zu besitzen. Es wurden denn auch schon früh Verfahren bekannt gegeben, die meist alle darauf hinauszielten, die Alkaloide in einem so reinen, von fremden Beimengungen möglichst befreiten Zustande zu isoliren, dass ihre spezifischen Einzel-Reactionen unter allen Umständen eintreten mussten. Die Schwierigkeiten, die dem Auffinden eines solchen geeigneten Verfahrens in hohem Maasse hindernd in den Weg traten, bestanden zum Theil in der verhältnissmässig geringen Quantität des angewandten Giftes, da ja die kleinsten Mengen ausreichen, um schädliche, selbst tödtliche Wirkungen auszuüben, zum besonders wesentlichen Theil aber auch in der Beschaffenheit der zur chemischen Untersuchung gelangenden Objecte, wie Eingeweide, Blutmassen, Mageninhalt u. s. w., die, womöglich schon in Zersetzung begriffen, Auszüge liefern mussten, die nur unter ganz besondern Vorsichtsmassregeln die Alkaloide in genügend reinem Zustande abzugeben im Stande sein konnten.

Nicht minder störend wirken die sogenannten Leichenalkaloide oder Ptomaine; Körper, die sich spontan bei der Verwesung thierischer Gewebe bilden und die sich sowohl gegen Lösungsmittel als auch gegen Reagentien in analoger Weise wie die wirklichen Alkaloide verhalten. Einzelne unter ihnen geben sogar die für ganz bestimmte Pflanzenbasen charakteristischen Reactionen und können

daher unter Umständen zu schweren Irrthümern Veranlassung geben, ja die Literatur hat mehrere Fälle zu verzeichnen, wo Sachverständige Ptomaine für Pflanzenalkaloide gehalten haben. Die Beseitigung dieser störenden Substanzen hat denn auch seit längerer Zeit namhafte Chemiker beschäftigt, allein bis heute ist es nicht gelungen, dieselben vollständig und glatt durch ein geeignetes Verfahren zu beseitigen. Auch in der vorliegenden Arbeit wird ein solches Ptomain erwähnt werden, welches bei der Untersuchung von stark in Zersetzung begriffenen Fleisch- und Blutmassen isolirt wurde. Die dabei gemachten Beobachtungen werden an geeigneter Stelle niedergelegt werden.

Von den zur Abscheidung der Alkaloide vorgeschlagenen Methoden mögen die Gebräuchlichsten hier kurz eine Stelle finden. Zunächst ist das Stas-Otto'sche Verfahren* in den Vordergrund zu stellen, welches sich auf die Thatsache gründet, dass die meisten Alkaloide aus alkalisch wässeriger Lösung mit Aether, Chloroform, Amylalcohol ausgeschüttelt werden können, während sie aus saurer, wässeriger Lösung nicht oder nur spurenweise auszuziehen sind; dass dagegen aus letzterer Lösung färbende Substanzen in Aether übergehen und auf diese Weise gleichzeitig eine Reinigung ermöglicht ist. Das Verfahren ist kurz folgendes: Die zerkleinerten Objecte werden mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die erhaltenen Auszüge bei einer Temperatur von 35° C. von dem Alcohol befreit, der Rückstand wird mit absolutem Alcohol behandelt, dieser verdampft und dann mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene saure, wässerige Lösung wird so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch färbende Substanzen aufnimmt. Ist der Aether vollständig farblos, so hebt man ihn von der unteren Flüssigkeit ab, macht letztere durch Zusatz von Kalilauge alkalisch und schüttelt wiederum mit Aether. Während aus der sauren Lösung nur Colchicin, Digitalin, Pikrotoxin, Cantharidin, sowie Spuren von Atropin und Veratrin in

* Otto, Ausmittelung der Gifte. 6. Aufl. S. 105.

die Aether-Ausschüttelung gelangen, gehen sämmtliche übrigen Alkaloide, mit Ausnahme des Morphins, welches erst später mit Amylalcohol extrahirt wird, aus der alkalisch wässerigen Lösung in Aether über.

Das Verfahren von Erdmann und Uslar* ist auf ähnlicher Thatsache gegründet. Verschieden ist dasselbe vom Stas-Otto'schen Verfahren durch die Anwendung von salzsäurehaltigem Wasser an Stelle von weinsäurehaltigem Alcohol und durch die Verwendung von Amylalcohol zur Isolirung der Alkaloide.

Das Untersuchungsobject wird, wenn nöthig, zerkleinert und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Dieser Brei, nachdem er mit genügend Salzsäure angesäuert ist, wird bei einer Temperatur von 70—80° C. digerirt, dann abgepresst und von neuem mit angesäuertem Wasser behandelt. Die abgepressten Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und zur Trockne verdampft. Der alkalische Trockenrückstand wird hierauf mit Amylalcohol ausgekocht, wodurch die Alkaloide in Lösung gehen, dann mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, wodurch die Alkaloide in dieses übergeführt werden. Diese saure, wässerige Lösung wird nun wiederholt mit Amylalcohol behandelt, um Fett und färbende Substanzen zu entfernen, mit Ammoniak alkalisch gemacht und wiederum mit Amylalcohol ausgeschüttelt. In letzterem sind dann die Alkaloide meist schon in genügend reinem Zustande vorhanden.

Dragendorff** bedient sich in dem von ihm aufgestellten Verfahren sehr viel des Benzins als Lösungsmittel für die Alkaloide, während er für Morphin den Amylalcohol vorschlägt. Seine Methode zur Ausmittelung der Alkaloide ist folgende: Das zu untersuchende, zerkleinerte Material wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei einer Temperatur von 50° C. einige Stunden lang wiederholt extrahirt. Die

* Annalen d. Chemie u. Pharmac. Band 120, S. 121 u. 360.

** Gerichtl. chem. Ermittelung von Giften. 3. Aufl., S. 119 u. ff.

vereinigten Auszüge werden bis zur Consistenz eines dünnen Syrupes eingedampft und mit ihrem drei- bis vierfachen Volumen Weingeist versetzt. Nach 24 stündiger Maceration wird von den ausgeschiedenen, fremden Stoffen abfiltrirt, der Alcohol abdestillirt und der saure, wässerige Rückstand anhaltend mit Benzin geschüttelt, so lange als dieser noch färbende Substanzen aufnimmt; dann wird das Benzin abgehoben, die restirende wässerige Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und wiederholt mit Benzin ausgeschüttelt. Mit diesen Benzin-Ausschüttelungen können meist direct die einzelnen Alkaloid-Reactionen vorgenommen werden.

Ausser diesen angeführten drei Hauptverfahren zum Nachweis der Alkaloide sind noch eine Reihe anderer Vorschläge gemacht worden, die meist nur Modificationen der in Obigem erwähnten Methoden sind, insofern als das zu Grunde liegende Prinzip dasselbe ist, nur in der Anwendung des einen oder des anderen Lösungsmittels eine entsprechende Aenderung eintritt.

So benutzen Husemann, Prollius, Thomas die Löslichkeit der Alkaloide in Chloroform, indem sie die alkalisch gemachten Rückstände mit Chloroform ausschütteln. Alle angeführten Verfahren haben nun den Uebelstand, die Ausschüttelungsarbeiten, sei es mit Aether, mit Chloroform, mit Benzin oder mit Amylalcohol ausschliesslich in Anwendung zu ziehen, wodurch nicht bloss ein reichlicher Verbrauch der Ausschüttelungsflüssigkeit, sondern auch eine unvollkommene Trennung dieser von der auszuschüttelnden Lösung bedingt wird. Auf diese Weise erhält man beim Schütteln einer wässerigen Lösung mit Aether stets eine ätherhaltige, wässerige Schicht und eine wasserhaltige, ätherische; weit ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei der Anwendung von Chloroform: Hier erhält man beim Ausschütteln der Lösung, die ja meistens noch Fettsubstanzen gelöst enthält, emulsionsartige oder doch sehr trübe Mischungen, die natürlich die Einzel-Reactionen der Alkaloide in mehr oder weniger grösserem Maasse beeinflussen, und nach

stundenlangem Stehenlassen erst eine Schicht zeigen, mit welcher einigermassen weiter gearbeitet werden kann.

Endlich ist darauf hinzuweisen, dass auch der Amylalcohol sich aus einer wässerigen Flüssigkeit nur langsam abscheidet und dass seine Dämpfe so heftig auf die Respirationsorgane des damit Arbeitenden einwirken, dass es immer wünschenswerth erscheint, seine Anwendung nur auf ein Minimum zu beschränken.

Obschon ja auch heute noch irgend eines der angeführten Verfahren bei der Untersuchung auf Alkaloide mit Erfolg zur Durchführung gebracht wird, so werden doch in der Regel umständliche Reinigungsverfahren vorgenommen werden müssen, bevor die betreffenden Flüssigkeiten sich zur charakteristischen Alkaloid-Reaction eignen.

Erst Küster* hat auf Veranlassung von Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger das Gypsverfahren in Anwendung gezogen, indem er zum Nachweis der Alkaloide des Opiums mit gebranntem Gyps operirte. Er benutzte dessen Eigenschaft, färbende Substanzen aufzusaugen und dieselben beim Extrahiren mit Aether, Chloroform etc. nur schwer an diese wieder abzugeben. Zum Zwecke des Nachweises von Opium, beziehungsweise von Narcotin, Codein und Morphin bei forensischen Untersuchungen stellte derselbe folgendes Verfahren auf: Die zu untersuchende, zerkleinerte oder zerriebene Substanz wird mit weinsäurehaltigem Wasser zwei Mal bei einer Temperatur von 50 bis 60° C. jedesmal eine Stunde lang extrahirt. Nach dem Abkühlen auf 30° C. wird die breiartige Masse auf einen mit einer fein durchlöcherten Siebplatte versehenen Trichter gebracht, der zweckmässig mit einer Saugpumpe in Verbindung steht. Die vereinigten Extractionsflüssigkeiten werden auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Extractes eingedampft und mit ca. 25% gebrannten Gypses zur Trockne gebracht. Die so erhaltene saure Gypsmasse wird mit Aether im Soxhlet-Apparate drei Stunden lang extrahirt. In diesem

* Küster, Dissert. Erlangen, 1889.

ätherischen Auszuge kann Narcotin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die saure Gypsmasse wird nun nach Verdunstung des noch anhaftenden Aethers mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron stark alkalisch gemacht und die getrocknete Masse wiederum im Soxhlet-Apparate mit Aether extrahirt und zwar wegen der Schwerlöslichkeit des Morphins in Aether während einer Dauer von sechs Stunden. An den Wandungen des Extractionskölbchens scheiden sich kleine Krystalle von Morphin aus, mit denen die einschlägigen Reactionen vorzunehmen sind. Die ätherische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und zur Entfernung der letzten Antheile des Narcotin mit Chloroform geschüttelt. Der saure, wässerige Rückstand wird durch Erwärmen vom Chloroform befreit und zum Nachweis des Codeins schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Rückstände dieser Aether-Auszüge geben sehr reine Codeinreactionen.

Die günstigen Resultate, die bei der Anwendung des gebrannten Gypses erzielt wurden, liessen es wünschenswerth erscheinen, dieses Verfahren auch bei den wichtigsten übrigen Alkaloiden in Anwendung zu ziehen und wurde mir von meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger die Ausführung dieser Arbeit übertragen.

Gleichzeitig wurden Versuche über die Reingewinnung bezw. über eine event. quantitative Bestimmung der Alkaloide aus den mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien erhaltenen Fällungen angestellt. Es sei mir gestattet, diese letzteren Versuche hier zuerst zu erwähnen.

I. Versuchsreihe.

Die erhaltenen Fällungen wurden zu zerlegen versucht: 1. mit breiförmigem Magnesiumhydroxyd, 2. mit feuchtem Silberoxyd, 3. mit salpetersaurem Silber, 4. mit Barytwasser.

Eine mit Hülfe einiger Tropfen Salzsäure hergestellte concentrirte Brucinlösung wurde zum Theil mit Jodjodkalium,

ein anderer Theil mit Wismuthjodidjodkalium gefällt. Die Niederschläge wurden auf kleine Filter gebracht, ausgewaschen und im Porzellanschälchen auf dem Wasserbade mit breiförmigem Magnesiumhydroxyd zerlegt, hierauf zur Trockne verdampft. Die Rückstände wurden, um besseres Extrahiren zu ermöglichen, mit etwas feinkörnigem Sand gemischt und die Extractionen in kleinen Soxhlet-Apparaten vorgenommen und zwar mit Aether. Der Auszug aus dem mit Jodjodkalium erzeugten Niederschlage war gelblich gefärbt und an den Wandungen des Extractionskölbchens schieden sich dunkelgelbe krystallinische Streifen aus, die zwar die Reactionen auf Brucin zeigten, die aber auch deutlich auf Jod reagirten.

Ein Gleiches zeigte der Auszug der mit Wismuthjodidjodkalium vorgenommenen Fällung. Zwar hatte derselbe nur eine blassgelbe Farbe und die an den Wandungen auskrystallisirenden Massen waren nur wenig gefärbt; allein neben Brucin liess sich Jod deutlich nachweisen. Weitere Versuche wurden mit feuchtem Silberoxyd und mit salpetersaurem Silber angestellt. Als Fällungsmittel des Alkaloids-Brucin wurde in beiden Fällen Jodjodkalium verwendet und nach der vorhin beschriebenen Methode der Niederschlag auf dem Wasserbade zerlegt. Der mit feuchtem Silberoxyd behandelte Niederschlag gab, mit Aether im Soxhlet-Apparate extrahirt, einen vollständig farblosen Auszug, der den grösseren Theil des Alkaloids in farblosen Kryställchen abschied. Der mit Silbernitratlösung zerlegte Niederschlag zeigte sofort Brucin-Reaction, die bei weiterem Eindampfen immer intensiver wurde, wobei offenbar freigewordene Salpetersäure das Alkaloid vollständig zerlegt hatte. So zeigte auch der im Soxhlet-Apparate vorgenommene Auszug mit Aether nach dem Ausschütteln mit angesäuertem Wasser mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien keinerlei Fällung. Um zu erfahren, ob ein Theil des Alkaloids noch unzersetzt geblieben, wurde die mit Aether erschöpfte Masse in einem Schälchen auf dem Wasserbade vom Aether befreit

und nun mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Die Masse färbt sich hierbei in Folge Ausscheidung von Silberoxyd dunkel. Zur Trockne gebracht, wurde sie wiederum mit Aether in Soxhlet-Apparate behandelt. Auch hier war im Auszug keine Alkaloid-Reaction zu erhalten, mithin war das Brucin vollständig zerstört worden. Nun wurde als Zerlegungsmittel Barytwasser in Anwendung gezogen; die Fällungen diesmal mit Wismuthjodidjodkalium und mit Phosphormolybdänsaurem Natron vorgenommen und in derselben Weise wie früher mit Aether extrahirt. Beide Auszüge waren farblos, nur waren die sich ausscheidenden flockenartigen Brucin-Massen aus der Wismuthjodidjodkalium-Fällung durch einen kleinen Gehalt an Jod gelblich gefärbt.

Es wurde nun versucht, event. quantitativ das Alkaloid mittelst dieser Fällungen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine Brucin-Lösung von bestimmten Gehalt (1%) angefertigt, 15 ccm derselben mit überschüssigem Wismuthjodidjodkalium, andere 15 ccm derselben Lösung mit überschüssigem Phosphormolybdänsaurem Natron versetzt; die erhaltenen Niederschläge schnell auf kleine Filter gebracht, mittelst der Saugpumpe abfiltrirt und ausgewaschen und dann auf dem Wasserbade mit Barytwasser zerlegt. Beim weiteren Eindampfen wurde darauf geachtet, dass stets alkalische Reaction vorherrschte. Dann wurde die Masse zerrieben, mit Sand gemischt und im Soxhlet-Apparate jedesmal drei Stunden lang mit Aether extrahirt. Die erhaltenen Auszüge wurden vom Aether durch Verdunstenlassen befreit und die Extractionskölbchen, die vorher genau taxirt waren, bis zum constanten Gewicht im Trockenschrank getrocknet. Bei beiden Wägungen stellte es sich heraus, dass der Aether nur einen minimalen Theil des Alkaloids gelöst hatte; die Extractionsmasse der Wismuthjodidjodkalium-Fällung wurde deshalb nach Verdunstung des Aethers mit Chloroform behandelt, wobei constatirt werden konnte, dass der weitaus grössere Theil

des Alkaloids in dieses übergegangen war, gleichzeitig aber auch Jod, während eine darauf folgende Extraction mit absolutem Alcohol noch Spuren Alkaloid erkennen liess und sowohl Jod als auch Baryum gelöst enthielt.

Da also Aether nur theilweise lösend wirkte, wurden die nun folgenden Fällungen nach Zerlegung mittelst Barytwasser mit Chloroform extrahirt. Bei der Fällung mit Wismuthjodidjodkalium zeigte der Auszug wiederum Jodgehalt und eine spätere Behandlung mit absolutem Alcohol gab zu erkennen, dass trotz der dreistündigen Einwirkung von heissem Chloroform das Alkaloid doch nicht vollständig in Lösung gegangen war.

Die Fällung mit Phosphormolybdänsaurem Natron hatte ausser dem Vorzug, compaktere, nicht so leicht zersetzliche Niederschläge zu liefern, noch die Eigenschaft, beim Extrahiren im Soxhlet-Apparate, natürlich nach der Behandlung mit Barytwasser, ziemlich reine Alkaloidlösungen zu hinterlassen, deren Quantität bezw. Gehalt nur wenig mit der angewandten Menge Alkaloid differirte. Bei der späteren Extraction mit absolutem Alcohol fanden sich, trotzdem die Dauer der Extraction mit Chloroform diesmal von drei auf sechs Stunden erhöht worden war, noch gut nachweisbare Spuren Alkaloid vor, so dass auch diese Methode, wenn sie auch annähernd genügende Resultate lieferte, doch in den wenigsten Fällen geeignet sein dürfte, das Alkaloid so vollständig zu isoliren, dass eine absolut quantitative Bestimmung möglich wäre, umsomehr, als man es in den meisten Fällen mit Lösungen zu thun haben wird, die nie eine so genügende Reinheit aufzuweisen haben wie im vorliegenden Falle, wo nur ganz reine Alkaloidlösungen zur Verwendung gelangten.

Als letzter Versuch in dieser Richtung wurde das Verhalten der Alkaloide gegen Platinchlorid näher untersucht, um aus den erhaltenen Fällungen das Platin mittelst Wasserstoff abzuscheiden und zu ermitteln, ob es möglich sei, event. aus dieser Lösung das Alkaloid rein bezw.

quantitativ zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm einer 1% Brucinlösung mit Platinchlorid im Ueberschuss gefällt und die Mischung ohne zu filtriren, mit etwas verdünnter Salzsäure und metallischem Zink versetzt. Eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff begann und nach Verlauf einer Stunde war der Niederschlag vollständig zerlegt, indem die Flüssigkeit farblos geworden und Platin sich als grau-schwarzes Pulver abgeschieden hatte. Von diesem ausgeschiedenen Platin sowie von dem unverändertem Zink wurde abfiltrirt, ausgewaschen und die erhaltene Lösung mit Natriumcarbonatlösung versetzt, einerseits um sie alkalisch zu erhalten, andrerseits um das in Lösung gegangene Zink als Carbonat zu fällen. Flüssigkeit sowohl wie Niederschlag wurden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit etwas feinkörnigem Sand gemischt und im Soxhlet-Apparate sechs Stunden lang mit Chloroform behandelt. Auch hierbei konnte eine vollständige Extraction des Alkaloids nicht erzielt werden, wie denn auch eine nachfolgende Behandlung mit absolutem Alcohol ergab, dass noch geringe Spuren in diesen übergegangen waren. Ein gleicher Versuch wurde mit einer Morphinlösung von bestimmtem Gehalt angestellt, hierbei bildete sich jedoch unter dem Einflusse der wasserentziehenden Salzsäure bezw. des gebildeten Chlorzinks Apomorphin, welches sich beim Ausfällen des Zinks mittelst Natriumcarbonatlösung durch Oxydation an der Luft mit rother Farbe löste und mithin eine Bestimmung unmöglich machte.

Bei allen erwähnten Versuchen erscheint es einleuchtend, dass die Fällungen mit Jodjodkalium und Wismuthjodidjodkalium sich keineswegs dazu eignen werden, die Alkaloide genügend rein zur quantitativen Bestimmung wieder abzugeben. Obschon die Fällung mit Wismuthjodidjodkalium weniger gefärbte Auszüge liefert, so muss doch unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die mit dem Alkaloid entstehenden Niederschläge schon beim Auswaschen mit

Wasser eine theilweise Zersetzung erfahren, von einer Reingewinnung der Alkaloide, wie sie bei forensischen Untersuchungen zu fordern ist, auf diesem Wege Abstand genommen werden, umsomehr als die Versuche zeigten, dass es nicht einmal möglich war, selbst aus ganz reinen Alkaloidlösungen das Alkaloid in völlig reinem Zustande wieder zu gewinnen. Genügendere Resultate ergaben die Fällungen mit Phosphormolybdänsaurem Natron, sowie mit Platinchlorid und können dieselben dort, wo es sich nur um eine annähernde Bestimmung handelt, in Anwendung gezogen werden, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass die Reduktion der Platinchloridfällung mit Wasserstoff in statu nascendi nicht alle Alkaloide ohne Zersetzung erleiden können, wie im Untersuchungsfalle für Morphin constatirt werden konnte. Von den zur Zerlegung der Alkaloidfällungen verwandten Reagentien ist das feuchte Silberoxyd allen anderen vorzuziehen.

II. Versuchsreihe.

Es wurde nun zur Untersuchung der einzelnen Alkaloide übergegangen und die Frage zu beantworten gesucht: wie verhalten sich die einzelnen Lösungsmittel, speziell Aether und Chloroform, sowohl bezüglich ihrer lösenden Eigenschaft den Alkaloiden gegenüber, als auch in Hinsicht auf die Beschaffenheit der aus den Gypsmassen erhaltenen Auszüge, ob dieselben stark gefärbt sind oder nicht. Zudem wurde nebeneinander ein Theil des Untersuchungsmaterials mit weinsäurehaltigem Alkohol, ein anderer Theil mit weinsäurehaltigem Wasser extrahirt, um auch nach dieser Richtung hin die Auszüge miteinander vergleichen zu können.

a. Versuche mit Strychnin.

Zur Ausführung dieser Untersuchung wurden einerseits Fleischmassen, andererseits vegetabilische Substanzen mit gleichen Mengen Strychnin versetzt; hierauf wurden beide Objecte sowohl mit weinsäurehaltigem Alcohol, als

auch mit weinsäurehaltigem Wasser auf dem Dampfbade bei einer Temperatur von ca. 70° C. zweimal extrahirt. Nach dem Erkalten auf 30° C. wurde die weingeistige Lösung filtrirt, während bei der wässerigen Extraction von einer Filtration durch Papier abgesehen werden musste, dieselbe vielmehr nur durch Coliren einigermassen von den suspendirten festen Theilen zu trennen war. Die vereinigten weingeistigen als auch die wässerigen Auszüge wurden nun auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Die sauren Gypsmassen wurden fein zerrieben und jede in zwei Theile getheilt, ein Theil mit Aether, der andere mit Chloroform extrahirt. Die Extractionen wurden im Soxhlet-Apparate vorgenommen und dauerten jedesmal drei Stunden. Nachher wurden die einzelnen Gypsmassen von dem betreffenden Extractionsmittel auf dem Wasserbade befreit und dann mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wiederum zur Trockne gebracht, worauf die Extractionen in derselben Weise wie im sauren Zustande mit Aether und Chloroform vorgenommen wurden. Es zeigte sich nun hierbei, dass die durch Behandlung des Untersuchungsobjectes mit weinsäurehaltigem Wasser erhaltenen Gypsmassen durchweg hellere Auszüge geliefert hatten als die mit weinsäurehaltigem Alkohol erzielten. Bezüglich der Lösungsfähigkeit des Strychnins in Aether und Chloroform wurde gefunden, dass die Aether-Extractionen der sauren Gypsmassen, von weinsäurehaltigem Wasser herrührend, mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien keinerlei Fällung hervorriefen, die vom weinsäurehaltigem Alcohol herstammenden dagegen leichte Trübungen verursachten, auch die Reaction auf Strychnin nur kaum sichtbar und schnell vorübergehend zeigten, so dass nur ganz minimale Spuren Strychnin von diesen aufgenommen sein konnten.

Anders verhielt es sich mit dem Chloroform. Sämmtliche durch Chloroform aus den sauren Gypsmassen

erhaltenen Auszüge enthielten beachtenswerthe Mengen Strychnin, so dass die spezifischen Einzel-Reactionen mit aller Sicherheit eintraten. Die Extractionen der alkalischen Gypsmassen enthielten selbstverständlich alle Strychnin gelöst, ja es schied sich in den meisten Fällen sogar in kleinen Kryställchen an der Wandung des Extractionskölbchens aus. Wenngleich nun auch die mit weinsäurehaltigem Wasser hergestellten Auszüge durchgehends heller gefärbte Extractionen lieferten, so wurde doch bei den weiteren Versuchen nur weinsäurehaltiger Alcohol verwendet; die Schwierigkeiten des Filtrirens solcher Auszüge waren zu gross, als dass man nicht die leicht filtrirbaren Alcohol-Auszüge hätte vorziehen sollen, um so mehr, als ja das Hauptaugenmerk darauf gerichtet war, aus der alkalischen Gypsmasse farblose Auszüge zu bekommen, in welchen die Mehrzahl der bekannten Alkaloide zu suchen ist.

b. Versuche mit Strychnin und Brucin.

Bei den nun folgenden Versuchen diente als Material ein ca. 14 Tage altes, schon weit in Verwesung übergegangenes Gemisch aus Blut und zerhackten Fleischmassen, Mägen etc. Da es von Interesse erschien, zu erfahren, wie einerseits weinsäurehaltiger, andererseits schwefelsäurehaltiger Alcohol sich bei der Extraction verhielten, bezw. welche Auszüge dieselben lieferten, so wurden die Auszüge mit diesen Flüssigkeiten hergestellt. Auch wurde diesmal das Object mit Strychnin und Brucin gleichzeitig vergiftet, um zu sehen, in welchem Grade diese beiden Alkaloide von den verschiedenen Lösungsmitteln gelöst wurden. Der mit weinsäurehaltigem Alcohol hergestellte Auszug war heller gefärbt wie der mit schwefelsäurehaltigem Alcohol erhaltene. Beide Auszüge wurden auf dem Wasserbade bis zur Extractdicke eingedampft und dann mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Beide Gypsmassen wurden sowohl im sauren als auch im

alkalischen Zustande extrahirt und zwar 1. mit Aether, 2. mit Chloroform, 3. mit absol. Alcohol.

Die aus den sauren Gypsmassen erhaltenen Auszüge waren alle braun gefärbt, die aus den alkalischen Gypsmassen dargestellten alle farblos. Die Ausschüttelungen der Aether-Auszüge der sauren Massen mit angesäuertem Wasser zeigten mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien starke Fällungen. Es wurde dieserhalb versucht, mit den Verdunstungsrückständen die für Strychnin und Brucin charakteristischen Reactionen zu erhalten: dieselben blieben aber vollständig aus. Um jedoch die kleinste Spur etwaigen in Lösung gegangenen Alkaloids zu ermitteln, wurde folgendermassen verfahren: Der Verdunstungsrückstand wurde in einigen Tropfen angesäuerten Wassers gelöst bezw. damit angerieben und dann einige Tropfen einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumdichromat hinzugefügt; sofort schied sich ein röthlich-gelber Niederschlag aus, von welchem nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit mittelst Filtrirpapier abgenommen wurde. Von diesem Niederschlage wurden kleinere Mengen in ein Porzellanschälchen gebracht, in welchem sich einige Tropfen concentr. Schwefelsäure befanden und mit einem Glasstäbchen zerrieben. Es traten Streifen in braunrother Farbe auf, die bald eine grüne Färbung annahmen in Folge Bildung von Chromoxydsalz. Die für Strychnin so empfindliche und charakteristische Reaction trat also nicht ein. Die Vermuthung lag nun nahe, im Vorliegenden eins jener meist giftig wirkenden Cadaver-Alkaloide, ein sogenanntes Ptomain zu haben. Vor allen Dingen handelte es sich zunächst darum, den Stickstoffgehalt der fraglichen Substanz qualitativ zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Probe des Rückstandes im Glasrohr mit metallischem Natron zusammengeschmolzen, die Schmelze in wenig Wasser gelöst, etwas Alkali zugegeben, der filtrirten Lösung einige Tropfen Ferroferrisalzlösung hinzugefügt und mit Salzsäure angesäuert. Es entstand eine

blau-grüne Färbung, die nach längerem Stehen Berlinerblau als Niederschlag absetzte. Mithin war erwiesen, dass die in Frage kommende Substanz ein stickstoffhaltiger Körper war, und der eigenthümliche, an Trimethylamin erinnernde Geruch, der beim Verdunsten sich bemerkbar machte, wies bestimmt auf die Anwesenheit eines Ptomains hin. Um nun nicht zu geringe Mengen dieser Ptomaine zu isoliren, wurde der weitaus grössere Theil des zur Verfügung stehenden Materials direct mit weinsäurehaltigem Alcohol zweimal extrahirt. Die filtrirten Auszüge, die eine dunkelgelbe Farbe hatten, wurden auf dem Wasserbade bis zur Extractdicke eingedampft und dann mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht; hierauf mit Aether im Soxhlet-Apparate extrahirt. Eine Probe des Aether-Auszuges hinterliess beim Verdunsten eine helle fettige Masse, die einen höchst penetranten Geruch zeigte. Der übrige Theil des Aether-Auszuges wurde mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt und letzteres auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei resultirte ein dunkelgelbes Oel, das beim Erkalten zu helleren Crystallen erstarrte. Die damit vorgenommenen Fällungen mit Goldchlorid wurden in kürzester Zeit unter Abscheidung von metallischem Gold reducirt, so dass es nicht möglich war, auf diesem Wege Anhaltspunkte über die Zusammensetzung dieses Körpers zu erzielen. Gegen allgemeine Alkaloid-Reagentien verhielt sich das Ptomain in salzsaurer Lösung folgendermassen:

Wismuthjodidjodkalium	= braunrothe	Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	= gelblichweisse	„
Jodjodkalium	= braunrothe	„
Phosphormolybdänsäure	= gelblichweisse, käsige	„
Pikrinsäure	= gelbe	„
Goldchlorid	= gelbe	„
Platinchlorid	= gelbliche	„
Nessler's Reagenz	= weisse	„
Gerbsäure	= Trübung	
Quecksilberchlorid	= Trübung.	

In ätherischer Lösung mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt = keine Fällung; Ferricyankalium wurde zu Ferrocyankalium reducirt; Kaliumpermanganatlösung wurde entfärbt.

Der Rest des Untersuchungsmaterials wurde, um neue Mengen von Ptomain zu erhalten, in derselben Weise, wie oben angegeben, mit Aether behandelt, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende flüssige Masse wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt. Diese salzsaure Lösung enthielt beträchtlichere Mengen Ptomaine, so dass zunächst folgender Versuch ausgeführt werden konnte: Ein Theil der Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Magnesiumoxyd zusammengebracht und in einem Fractionirkölbchen zuerst aus dem Wasserbade, dann mittelst freier Flamme ein Destillat zu erzielen gesucht. Bei der ersten Behandlung ging nichts über; bei letzterer Operation und bei nicht zu starkem Erhitzen einige Dämpfe, erst bei gesteigerter Temperatur wurde ein farbloses Destillat erhalten, das mit Nessler'schem Reagenz durch eine röthliche Fällung Ammoniak anzeigte, während bei noch höherer Temperatur das Destillat einen höchst unangenehmen Geruch nach verbrannten Haaren annahm. Auf diese Weise wurde demnach constatirt, dass keine flüchtige Base vorlag, das Ptomain sich vielmehr bei höherer Temperatur zersetzt hatte. Mit der übrigen, noch zur Verfügung stehenden salzsauren Ptomainlösung wurde, da eine Probe beim Eindampfen eine dunkelbraune Masse hinterliess, folgendes Reinigungsverfahren eingeschlagen: Die Lösung wurde auf dem Wasserbade concentrirt, dann mit wenig Kalilauge im Ueberschuss versetzt und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Diese ätherische Flüssigkeit wurde zum grössten Theil verdunstet, absoluter Alcohol hinzugefügt und mit frisch geglühter Thierkohle gereinigt. Das farblose Filtrat wurde vom Alcohol durch Destillation befreit und der Rückstand im Wasserstoffstrome getrocknet. Leider hatte das Ptomain sich mittlerweile bereits zersetzt, so

dass auch in Hinblick auf das zur Verfügung stehende Material keine Verbrennung von diesem interessanten Körper vorgenommen werden konnte. Das Ptomain in Substanz hatte noch folgende Reactionen gezeigt:

Froehde's Reagenz	=	gelbe Lösung
Erdmanns „	=	gelbe „
Conc. Schwefelsäure	=	gelbe „
„ Salzsäure	=	gelbe „

Rauchende Salpetersäure löste das Ptomain mit gelber Farbe; die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und den erkalteten Rückstand mit einigen Tropfen alcoholischer Kalilauge versetzt, liess eine orangerothe Färbung entstehen, die bald in braunroth überging. Das Ptomain in weinsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Phosphormolybdänsäure erwärmt, zeigte auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eine schöne blaue Färbung, welche an Digitalin erinnerte.

Um nun zu erfahren, wie weit lösend Aether auf die Ptomaine eingewirkt hatte, wurden die sauren Gypsmassen mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und wiederum mit Aether im Soxhlet-Apparate extrahirt. Es zeigte sich hierbei, dass nur noch geringe Mengen Ptomain in Lösung gegangen waren, mithin Aether der sauren Masse den weitaus grössten Theil der Ptomaine entzogen hatte. Wenn nun auch die Thatsache Berücksichtigung finden muss, dass man es mitunter auch mit solchen Ptomainen zu thuen haben wird, die nur aus alkalischer Lösung in Aether übergehen, so werden sich doch in den weitaus meisten Fällen die Ptomaine in der Aether-Extraction der sauren Gypsmassen finden, dann aber, falls sie sich dort finden, wie im vorliegenden Falle constatirt werden konnte, in diesen fast vollständig überzugehen vermögen, so dass auf diesem Wege eine Reinigung der betreffenden Substanzen von Ptomainen mit ganz gutem Erfolge vorgenommen werden kann.

Die Chloroform-Auszüge der sauren Gypsmassen hatten auch hier deutlich nachweisbare Mengen Strychnin und

Brucin gelöst, während die Alcohol-Auszüge der sauren Gypsmassen zu viel Fette und besonders färbende Substanzen aufgenommen hatten, um mit ihnen die charakteristischen Reactionen zur Ausführung zu bringen. Bei allen Auszügen der alkalischen Gypsmassen konnten Strychnin und Brucin nachgewiesen werden, wobei jedoch die deutlichsten Reactionen bei den mit Chloroform hergestellten Auszügen eintraten.

Bei den bis jetzt ausgeführten Extractionen hatte es sich ergeben, dass ein grosser Theil des Alkaloids bereits der sauren Gypsmasse durch Chloroform entzogen wurde. Um nun einschlägige Resultate über die Lösungsfähigkeit von Strychnin und Brucin zu erzielen, wurde ein vegetabilisches Material, Kartoffelbrei, mit Strychnin und Brucin vergiftet, und das Gemisch mit weinsäurehaltigem Alcohol zweimal auf dem Wasserbade bei ca. 60—70 ° C. extrahirt. Es wurde in derselben Weise wie früher mit gebranntem Gyps gearbeitet, nur wurden die Gypsmassen nicht getheilt, sondern hintereinander 1. mit Aether, 2. mit Chloroform, 3. mit absolut. Alcohol jedesmal drei Stunden lang im Soxhlet-Apparat, sowohl im sauren als auch im alkalischen Zustande behandelt. Die Masse wurde zuvor immer von dem betreffenden Extractionsmittel auf dem Dampfbade befreit, ehe ein anderes Lösungsmittel in Anwendung gezogen wurde. Auf diese Weise wurden sechs Auszüge erhalten, von denen der Aether-Auszug der sauren Gypsmasse citronengelbe Färbung zeigte, während die übrigen Lösungen, mit Ausnahme der gelblich gefärbten Alcohol-Extractionen, alle farblos geblieben waren. Eigenthümlicherweise zeigte denn auch dieser Aether-Auszug mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien Fällungen und die mit dem Rückstande vorgenommenen Einzel-Reactionen liessen ausser Zweifel, dass Solanidin in die Aetherlösung übergegangen war, indem sowohl die Violettfärbung durch Schwefelsäure nach einigem Stehen, als auch die für Solanidin charakteristischen Reactionen resp. Färbungen

durch Erdmann's, sowie Froehde's Reagenz mit aller Sicherheit eintraten.

Im sauren Chloroform-Auszuge liessen sich Strychnin und Brucin sehr deutlich nachweisen, auch im alkalischen Aether-Auszuge traten die für Strychnin und Brucin charakteristischen Reactionen ein, während der Chloroform-Auszug der alkalischen Gypsmasse nur noch geringe Spuren, die Alcohol Extraction kein Alkaloid mehr enthielt, letztere dagegen sonstige verunreinigende Substanzen aufgenommen hatte.

Dieselben Thatsachen wurden nun bei einem dritten Objecte zu constatiren versucht. Zu diesem Zwecke wurde ein Quantum Bier mit Strychnin und Brucin vermischt und analog dem schon erwähnten Verfahren mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Die Masse wurde im sauren wie im alkalischen Zustande der Reihe nach mit Aether und Chloroform extrahirt; von einer Extraction mit absolut. Alcohol wurde bei den weiteren Versuchen abgesehen, da Alcohol sich nicht zur Isolirung der Alkaloide empfehlen dürfte, indem derselbe in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, stark gefärbte Auszüge zu liefern, selbst nach vorheriger Behandlung der Gypsmassen mit Aether und Chloroform. Sämmtliche Auszüge waren farblos. Aether hatte der sauren Gypsmasse auch diesmal einen Körper entzogen, der mit den allgemeinen Alkaloid-Reagentien Fällungen hervorrief, jedoch traten die für Strychnin und Brucin charakteristischen Reactionen nicht ein, der Rückstand färbte sich vielmehr durch conc. Schwefelsäure braun, so dass vermuthlich Hopfen-Harz in Lösung gegangen war. Chloroform hatte Strychnin und Brucin auch hier wiederum aus der sauren Masse in beachtenswerther Menge aufgenommen, auch die alkalische Aether-Extraction reagirte noch deutlich auf diese beiden Alkaloide, während der alkalische Cloroform-Auszug nur noch Spuren der beiden Alkaloide gelöst enthielt. Es war durch diese Versuche demnach klar gestellt worden, dass Cloroform der sauren

Masse deutlich nachweisbare Mengen der beiden Alkaloide entzogen hatte.

c. Versuche mit Atropin.

Um nun das für Strychnin und Brucin Constatirte auch bei den anderen Alkaloiden zu bestätigen, wurden die nun folgenden Versuche mit Atropin zur Ausführung gebracht. Als Untersuchungsmaterial diente eine möglichst gefärbte Mischung von vegetabilischen und thierischen Massen, Blut etc., die jedoch noch nicht in Zersetzung übergegangen war. Die Auszüge wurden wiederum mit weinsäurehaltigem Alcohol vorgenommen und nach dem Eindampfen bis zur Extractconsistenz mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Die Extractionen wurden in derselben Weise wie früher durchgeführt, indem die Gypsmasse sowohl im sauren, wie im alkalischen Zustande der Reihe nach mit Aether und Chloroform jedesmal drei Stunden lang im Soxhlet-Apparate auf dem Wasserbade behandelt wurde. Der Aether- und Cloroform-Auszug der sauren Gypsmasse waren gelb gefärbt, während die aus der alkalischen Masse erhaltenen Auszüge farblos geblieben. Im sauren Aether-Auszug konnten Spuren von Atropin nachgewiesen werden, im sauren Chloroform-Auszug war die weitaus grösste Menge des Alkaloids enthalten, so dass die aus der alkalischen Gypsmasse hergestellten Extraktionen nur noch geringe Spuren von Atropin aufzuweisen hatten. Somit hatte sich auch hier das Chloroform als das beste Lösungsmittel gegenüber dem Aether erwiesen, indem dasselbe bereits der sauren Gypsmasse den Haupttheil des Atropins entzogen hatte.

d. Versuche mit Veratrin.

Nun wurde Veratrin in den Bereich der Untersuchung gezogen und dasselbe Object wie beim Atropin dazu verwendet. Auch hier wurden die Auszüge in völlig analoger Weise vollzogen und die saure, sowie die alkalische Gyps-

masse hintereinander mit Aether und mit Chloroform extrahirt. Die aus der sauren Gypsmasse erhaltenen Auszüge waren gelblich-braun gefärbt und enthielten deutlich nachweisbare Mengen Veratrin, besonders hatte Chloroform reichlich Veratrin gelöst; auch die farblosen Aether- und Cloroform-Auszüge der alkalischen Gypsmasse zeigten die Veratrin-Reactionen sehr deutlich, besonders jedoch die durch Extraction mit Chloroform erhaltene Lösung.

e. Versuche mit Colchicin.

Die nächstfolgende Untersuchung wurde mit einem Alkaloide ausgeführt, dass nach dem allgemein üblichen Untersuchungsgange für Alkaloide bereits aus saurer Lösung zum weitaus grössten Theile in die betreffenden Lösungsmittel überzugehen vermag und sich hierdurch wesentlich von der Mehrzahl der Alkaloide unterscheidet. Das Untersuchungsobjekt bestand auch hier in derselben Mischung wie bei Atropin und Veratrin; es wurde mit geringen Mengen Colchicin versetzt und die Auszüge hergestellt. Die eingedampften und mit gebranntem Gyps zur Trockne gebrachten Auszüge wurden in zwei Hälften getheilt; der eine Theil wurde mit Aether, der andere Theil mit Chloroform im sauren Zustande extrahirt. Um nun zu erfahren, ob Chloroform das Colchicin vollständig in Lösung bringen konnte, wurde die mit Aether erschöpfte Gypsmasse nach Verdunstung des Aethers im selben sauren Zustande mit Chloroform behandelt. Dann wurden beide Gypsmassen mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und der Reihe nach wiederum mit Aether und Chloroform extrahirt. Sämmtliche Extractionen wurden im Soxhlet-Apparat bei jedesmaliger dreistündiger Dauer vollzogen. Der Aether- und auch der Chloroform-Auszug der sauren Gypsmasse waren beide gelblich-braun gefärbt; ersterer liess zwar Colchicin durch die spezifischen Reactionen erkennen, letzterer hielt jedoch bedeutend mehr Colchicin gelöst. Der nach der Aether-Extraction derselben sauren Masse

noch mit Chloroform hergestellte Auszug war gelb gefärbt und zeigte ebenso die Colchicin-Reactionen.

Die alkalischen Auszüge von beiden Gypsmassen mit Aether waren farblos und hatten nur Spuren Colchicin gelöst, während die farblosen alkalischen Chloroform-Auszüge die Colchicin-Reactionen in ganz hervorragendem Maasse zu Tage treten liessen, wohl deshalb, weil hier erst die Lösungen von den verunreinigenden Substanzen, die in die sauren Auszüge gegangen, befreit waren und mithin reine Colchicinlösungen darstellten. Da das Colchicin weder mit Aether noch mit Chloroform der sauren Gypsmasse vollständig zu entziehen war, Aether sogar einen geringeren Theil davon löste, so dürfte es sich empfehlen, das Colchicin bei forensischen Untersuchungen nach dem Gypsverfahren erst im Chloroform-Auszuge der alkalischen Gypsmasse nachzuweisen.

f. Versuche mit Digitalin.

Dem Colchicin steht hinsichtlich des Verhaltens gegen Reagentien nahe das Digitalin; letzteres gehört seiner chemischen Natur zufolge zwar nicht zu den Alkaloiden, sondern entweder zu den Bitterstoffen oder zu den Glykosiden. Die Untersuchungen mit Digitalin erschienen schon deshalb von besonderem Interesse, als dasselbe analog dem Colchicin in den sauren Aether-Auszügen bezw. Ausschüttelungen nachgewiesen zu werden pflegt. So wurde denn dasselbe Untersuchungsmaterial wie früher angewendet und dieserhalb mit Digitalin vergiftet; hierauf mit weinsäurehaltigem Alcohol extrahirt und die filtrirten, bis zur Extractdicke eingedampften Auszüge mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Auch hier wurde die Gypsmasse in zwei Theile getheilt; die eine Hälfte mit Aether, die andere mit Chloroform extrahirt; die mit Chloroform erschöpfte Masse wurde dann nach Verdunstung des Chloroforms noch mit Aether behandelt, um zu sehen, ob Digitalin vollständig aus der sauren Masse in Chloroform über-

gegangen sei. Beide Gypsmassen dann alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahirt. Die ersten Auszüge der sauren Gypsmassen hatten hellgelbe bis dunkelgelbe Färbung; im Aether- sowie im Chloroform-Auszuge war Digitalin deutlich nachzuweisen, jedoch zeigte die Aether-Extraction der bereits mit Chloroform extrahirten Gypsmasse noch Spuren, während der aus derselben jedoch zuvor alkalisch gemachten Masse erhaltene Chloroform-Auszug die charakteristischen Digitalin-Reactionen in besonders schönem Maasse entstehen liess; auch die Chloroform-Extraction der andern alkalischen Gypsmasse, die nur mit Aether im sauren Zustande behandelt war, zeigte deutlich die diesbezüglichen Reactionen. Durch diese Versuche wurde demnach Aehnliches constatirt wie beim Colchicin. Chloroform hatte das Digitalin der sauren Gypsmasse trotz einer dreistündigen Einwirkung nicht vollständig entziehen können, wie die späteren Extractionen bewiesen: auch Aether hatte der sauren Masse nur einen Theil des Digitalins entzogen, so dass im Chloroform-Auszuge der alkalischen Masse, wenn auch vielleicht nicht grössere Mengen Digitalin, so doch dasselbe viel deutlicher und schärfer nachgewiesen werden konnte, als in der sauren Aetherlösung. Mithin empfiehlt es sich auch zum Nachweis des Digitalins nach dem Gypsverfahren, die Chloroform-Extraction der alkalischen Gypsmasse dazu zu benutzen, welche vor dem Aether-Auszuge der sauren Gypsmasse immer den Vorzug hat, weniger gefärbt zu sein und daher die spezifischen Einzel-Reactionen bedeutend besser zu zeigen im Stande sein wird.

g. Versuche mit Morphin.

Als letzter Versuch in dieser Richtung wurde das Verhalten von Morphin in Erwägung gezogen. Es wurde auch hier das noch von den früheren Untersuchungen erübrigte Material benützt und mit kleinen Mengen Morphin vermischt. Die Auszüge sowohl wie die Gypsmassen wurden

in derselben Weise hergestellt, wie früher angegeben; die Gypsmassen einerseits mit Aether, andererseits mit Chloroform im saurem Zustande extrahirt. Sowohl im sauren Aether- als auch im sauren Chloroform-Auszuge war kein Morphin nachzuweisen. Die mit Aether erschöpfte saure Gypsmasse wurde nun mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und mit Chloroform im Soxhlet-Apparate behandelt, hierauf dieselbe Masse nochmals mit Aether, um zu constatiren, ob Chloroform den grösseren Theil des Morphins gelöst hatte. Der Chloroform-Auszug zeigte zwar deutlich die für Morphin charakteristischen Reactionen, die nachherige Aether-Extraction, die wegen der Schwerlöslichkeit des Morphins in Aether sechs Stunden lang vorgenommen wurde, liess an den Wandungen des Extractionskölbchens Morphin auskrystallisiren, so dass mit der kleinsten Menge die Identitätsreactionen für Morphin mit aller Bestimmtheit eintraten. Die mit Chloroform behandelte saure Gypsmasse hatte, wie bereits oben bemerkt, kein Morphin an dieses abgegeben; sie wurde ebenso alkalisch gemacht und nun mit Aether sechs Stunden lang im Soxhlet-Apparate extrahirt. Auch hierbei zeigten die Wandungen des Extractionsgefässes deutlich Morphin-Kryställchen, mit denen die für Morphin bestimmten Reactionen mit aller Schärfe vorgenommen werden konnten. Wenngleich nun auch Chloroform deutlich nachweisbare Mengen Morphin aus der alkalischen Gypsmasse gelöst hatte, so dürfte es sich doch empfehlen, die Extractionen da, wo es sich speziell um den Nachweis der Opiumalkaloide bezw. des Morphins handelt, mit Aether nach dem von Küster in seiner Dissertation aufgestellten Gange zur Ausführung zu bringen, während in unbekannten Fällen die mit Chloroform im alkalischen Zustande extrahirte Gypsmasse mit Amylalcohol zu behandeln wäre, der ja für Morphin eins der besten Lösungsmittel ist.

Die Resultate meiner Untersuchungen dürften in folgenden Sätzen niedergelegt werden:

1. Es ist nicht möglich, die Alkaloide bei forensischen Arbeiten aus ihren Verbindungen mit Wismuthjodidjodkalium oder Jodjodkalium vollkommen rein zu gewinnen, da stets Jod mit in Lösung geht; annähernd genügende Resultate liefern die Fällungen mit Phosphormolybdänsäurem Natron und event. mit Platinchlorid; ersterer Niederschlag wäre mit feuchtem Silberoxyd, letzterer mit Wasserstoff in statu nascendi zu zerlegen.
2. Bei Anwendung von Gyps zum Zwecke der besseren Extraction der Alkaloide gehen stets aus der sauren Gypsmasse beachtenswerthe, deutlich nachweisbare Mengen der in den Kreis der Untersuchung gezogenen Alkaloide in Chloroform über.
3. Sind Ptomaine (Cadaveralkaloide) anwesend, so werden dieselben sich meist in dem Aether-Auszug der sauren Gypsmasse vorfinden und, wie constatirt wurde, in diesem Falle auch fast vollständig in den Aether übergehen, so dass immerhin eine gewisse Reinigung von diesen störenden Körpern auf diese Weise erzielt werden kann.
4. Solanidin lässt sich der sauren Gypsmasse mittelst Aether entziehen.
5. Das Chloroform hat sich als das beste Lösungsmittel der Alkaloide aus der Gypsmasse erwiesen. Wenn nun bei den sonst üblichen Verfahren das Chloroform nur wenig in Anwendung gezogen wird, so hat das seinen Grund darin, dass bei den Ausschüttelungsarbeiten mit Chloroform stets emulsionsartige oder doch trübe, nur langsam und schwer sich trennende Mischungen erhalten werden. Durch die Extraction der Gypsmasse mit Chloroform erhält man dagegen Auszüge, die ohne Weiteres zur Identitätsreaction des betreffenden Alkaloids dienen können. Auf Grund

der bei den Versuchen gewonnenen Erfahrungen darf folgendes Verfahren zum Zweck des Nachweises der Alkaloide, soweit dieselben wenigstens hier zur Untersuchung gelangten, bei forensischen Untersuchungen als empfehlenswerth aufgestellt werden:

„Die zu untersuchende Substanz wird zerkleinert oder zerrieben, überhaupt in entsprechender Weise zur Extraction vorbereitet, und mit weinsäurehaltigem Alcohol zweimal extrahirt, bei einer Temperatur von ca. 60° C. Die erhaltenen Auszüge werden filtrirt und vereinigt auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Extractes eingedampft; hierauf mit gebranntem Gyps vermischt und zur Trockne gebracht. Die so erhaltene saure Gypsmasse wird im sauren Zustande zunächst mit **Aether** im Soxhlet-Apparate während einer Dauer von zwei bis drei Stunden behandelt, bezw. so lange als noch färbende Substanzen in den Aether überzugehen vermögen. Dann wird die Gypsmasse von dem anhaftenden Aether durch Erwärmen befreit, mit einer conc. Lösung von Natriumcarbonat stark alkalisch gemacht und wieder zur Trockne eingedampft. Diese alkalische Gypsmasse wird nun mit **Chloroform** im Soxhlet-Apparate drei Stunden lang extrahirt, wodurch die Hauptmenge des event. vorhandenen Alkaloids in Lösung geht. Für den weiteren Nachweis von Morphin, welches ja auch in nachweisbarer Menge im Chloroform-Auszuge zu finden ist, hat man dann nur die vom Chloroform befreite Gypsmasse in analoger Weise mit Amylalcohol zu behandeln.“

6. Wie die Untersuchungen mit Colchicin und Digitalin ergaben, sind diese beiden Substanzen ebenfalls im Chloroform-Auszuge der alkalischen Gypsmasse mit absoluter Sicherheit nachzuweisen, wenngleich ja auch Aether der sauren Masse einen Theil derselben zu entziehen im Stande ist; letzterer hält jedoch sonstige

verunreinigende Körper, wie Fett, Farbstoffe etc. gelöst, wodurch die charakteristischen Reactionen in mehr oder weniger grösserem Maasse beeinträchtigt werden. Bezüglich des Digitalins ist noch zu bemerken, dass es nicht möglich war, dasselbe der sauren Gypsmasse mittelst Chloroform trotz einer dreistündigen Extraction im Soxhlet-Apparate vollständig zu entziehen.

7. Bei allen ausgeführten Extractionen hat das Arbeiten mit gebranntem Gyps den besonders hervorzuhebenden Vorzug, Auszüge zu liefern, die in den meisten Fällen vollkommen farblos sind und somit ohne umständliche Reinigungsverfahren zur Anstellung der in Frage kommenden Reactionen verwendet werden können.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger an dieser Stelle meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank auszusprechen für die vielfache Unterstützung, welche er mir während der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess.